



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 229 948**

⑫ Número de solicitud: 200302467

⑬ Int. Cl.

**C07C 67/03** (2006.01)

**C11C 3/04** (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **14.10.2003**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2005**

Fecha de la concesión: **02.06.2006**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **01.07.2006**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**01.07.2006**

⑲ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia  
CTT-Edif. I1 y I2 - Camino de Vera, s/n  
46022 Valencia, ES  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas y  
Universiti Malaya**

⑳ Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;  
Iborra Chornet, Sara;  
Velty, Alexandra Isabelle Lucienne y  
Bee Abd Hamid, Sharifa**

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Preparación de monoésteres de ácidos grasos.**

㉓ Resumen:

Preparación de monoésteres de ácidos grasos.

En la presente invención se describe un procedimiento para la obtención de selectiva de monoésteres de ácidos grasos y alcoholes polihidroxílicos por transesterificación entre alcoholes polihidroxílicos, preferentemente glicerina, y triglicéridos de origen animal o vegetal (aceites de colza, palma, coco, girasol etc) o ésteres metílicos derivados de ácidos grasos que poseen entre 10 y 32 átomos de carbono. Los catalizadores básicos heterogéneos que se utilizan en este proceso son óxidos mixtos de un metal trivalente y un metal monovalente, óxidos mixtos de un metal trivalente y un metal divalente que se someten a un proceso de rehidratación previo a su utilización como catalizadores básicos, y alúmina impregnada con sales de metales alcalinos que tras su calcinación dan lugar al óxido correspondiente soportado sobre la alúmina.

ES 2 229 948 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Preparación de monoésteres de ácidos grasos.

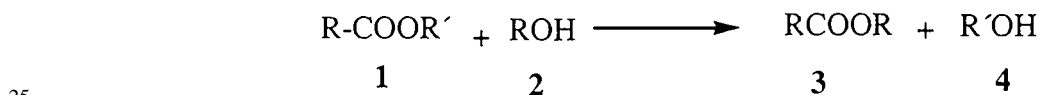
5 **Campo de la técnica**

Preparación de monoésteres de ácidos grasos y de alcoholes polihidroxílicos por transesterificación entre un alcohol polihidroxílico y una grasa o un éster metílico de ácido graso.

10 **Antecedentes**

Los mono y diésteres de ácidos grasos y alcoholes polihidroxílicos, particularmente la glicerina, son compuestos ampliamente utilizados como emulgentes o tensoactivos en la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica. Estos compuestos pueden obtenerse de dos formas diferentes: A) por esterificación directa entre el ácido graso y el alcohol polihidroxílico. B) por transesterificación entre un alcohol polihidroxílico y una grasa (triglicérido) o un éster metílico de ácido graso. Desde el punto de vista industrial, los procesos de transesterificación son los más importantes para la preparación de mono y diésteres de ácidos grasos y polioles.

La transesterificación es una reacción que tiene lugar según se indica en el esquema entre un éster (1) y un alcohol (2) dando lugar a un nuevo éster (3) y otro alcohol (4).



En general las transesterificaciones pueden ser catalizadas tanto por ácidos como por bases. Sin embargo, en muchos casos es preferible la utilización de catalizadores básicos, ya que los ácidos pueden provocar, dependiendo de la estructura de los alcoholes que intervienen en el proceso, reacciones secundarias tales como isomerizaciones o deshidrataciones.

En la transesterificación catalizada por bases los catalizadores preferidos son bases convencionales tales como KOH, NaOH, alcóxidos alcalinos tales como NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NaO-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, o NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, y Ca(OH)<sub>2</sub>. Así por ejemplo, las patentes US 2 360 844, FR 2 603 296 y EP 0 121 440, describen procesos para la producción de ésteres de ácidos grasos y polialcoholes mediante la transesterificación de triglicéridos utilizando catalizadores básicos homogéneos tales como NaOH o KOH. Este tipo de catalizadores son difíciles de eliminar del producto final y además no son reutilizables.

C.M. Gooding *et al.* H.W. en la patente US 2 197 339, describen un método para la transesterificación de aceite de coco con glicerina utilizando NaHCO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como catalizadores. Obtienen una mezcla de ésteres y sales de ácidos grasos que hacen reaccionar a continuación con diferentes clorhidrinas como por ejemplo la clorhidrina del glicerol, dando lugar a la formación de un monoéster y NaCl.

La patente US 2 197 340 presenta una alternativa a la anterior patente en la cual se adiciona H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a la mezcla final constituida por ésteres y jabones obteniéndose en este caso ácidos grasos y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Los ácidos grasos esterifican con la glicerina dando lugar a mono- y diglicéridos.

Edeler *et al.* describen en las patentes US 2 206 167 y US 2 206 168 dos procesos de transesterificación de triglicéridos que se llevan a cabo a temperaturas comprendidas entre 150 y 260°C utilizando jabones o alcoholatos como catalizadores básicos respectivamente.

En la patente US 2 383 581 asignada a Colgate-Palmolive-Peet Co, se describe la glicerólisis de triglicéridos a 150-250°C utilizando tanto catalizadores básicos (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) como ácidos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl). La eliminación del exceso de glicerina se lleva a cabo por decantación de fases o destilación a vacío previa neutralización del catalizador.

Montañola Martínez *et al.* describen en la patente SP 9001084 "Procedimiento para la preparación de monoésteres de ácidos grasos con glicoles" asignada a Kao Corporation, un método para la transesterificación de ésteres de ácidos grasos con glicerina utilizando como catalizador Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> seco.

También en la patente europea EP 0 200 982 (Henkel) se describe la transesterificación de triglicéridos con alcoholes a temperaturas entre 60-75°C y presión atmosférica en presencia de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o NaHCO<sub>3</sub>.

En la patente EP 1 260 497 (2002), se describe un proceso para la obtención de monoésteres de alcoholes polihidroxílicos con elevado rendimiento y pureza. La transesterificación entre aceites vegetales y polioles se realiza en presencia de un disolvente (tert-butanol o tert-amilalcohol) a temperaturas comprendidas entre 160-200°C y utilizando catalizadores básicos tales como sales (óxidos, hidróxidos carbonatos, alcóxidos y acetatos) de metales alcalinos y alcalinotérreos y bases nitrogenadas.

Jeromin L. *et al.* describen en la patente WO 9931043 un proceso para la producción de monoglicéridos mediante transesterificación de glicerina con ésteres metílicos de ácidos grasos. El proceso se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 130-160°C y a una presión de 200 a 400 mmbar en presencia de bases tales NaOH, KOH o alcóxidos de sodio.

Los procesos de transesterificación previamente presentados poseen importantes desventajas, como por ejemplo la utilización de disolventes que tienen que ser totalmente eliminados del producto final, o la utilización de catalizadores básicos homogéneos que deben ser neutralizados y eliminadas las sales resultantes del medio de reacción, además de la imposibilidad de reutilización del catalizador.

La utilización de catalizadores básicos heterogéneos simplifica en gran manera este tipo de procesos. Así, el catalizador básico heterogéneo se elimina fácilmente del medio de reacción por filtración, permite la posibilidad de reutilización y además es posible su aplicación en procesos de lecho fijo.

Corma *et al.* describen la utilización de catalizadores básicos heterogéneos del tipo de óxidos de metales alcalinotérreos, hidrotalcitas calcinadas, zeolitas, sepiolitas y zeotipos intercambiados con cationes alcalinos como catalizadores en la transesterificación de alcoholes mono o polihidroxílicos con grasas de origen animal o vegetal (Sp 9601087; *Journal Catalysis* **173**, 315 (1998)). También la transesterificación de glicerina con ésteres metílicos de ácidos grasos ha sido llevada a cabo utilizando catalizadores sólidos con carácter básico. Barrautl *et al.* describen la transesterificación de ésteres metílicos con glicerol en presencia de óxidos tales como, MgO, CeO<sub>2</sub> y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> así como MgO dopado con metales alcalinos (Li/MgO y Na/MgO) (*Applied Catalysis A*, **218**, 1 (2001); *Catalysis Today* **75**, 177 (2002)).

La presente invención se refiere a un proceso de transesterificación entre alcoholes polihidroxílicos y ésteres grasos, preferentemente triglicéridos y ésteres metílicos, utilizando catalizadores formados por óxidos mixtos de uno o más metales monovalentes y uno o más metales trivalentes. Hemos visto que con este tipo de óxido mixto se consiguen mayores velocidades de reacción y mayores selectividades a monoésteres que con los reportados formados por un óxido mixto de un metal monovalente y uno divalente que, en principio, parecerían más adecuados de acuerdo a su basicidad para llevar a cabo la transesterificación.

Se presenta igualmente en esta memoria que para un proceso de transesterificación se consiguen catalizadores más activos que los convencionales de óxidos mixtos formados por óxidos mixtos de metales divalentes y trivalentes, si estos se rehidratan con una cantidad de agua determinada.

### Descripción de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de una serie de catalizadores básicos heterogéneos de alta superficie para dirigir la transesterificación entre un polialcohol y un triglicérido o un éster metílico de un ácido graso, dando lugar a monoésteres de polialcoholes con elevado rendimiento y selectividad.

La reacción de transesterificación tiene lugar según procedimientos convencionales en un reactor continuo o discontinuo del tipo de tanque agitado o en un reactor continuo de lecho fijo o fluidizado en el que se encuentra el catalizador.

La reacción se lleva a cabo en un rango de temperatura comprendido entre 50 y 260°C, utilizando una proporción en peso de poliol/éster comprendido entre 0.2 y 20, siendo la cantidad de catalizador utilizada entre el 0.1 y 10% con respecto al peso total de reactivos. La reacción se lleva a cabo en presencia de aire o en atmósfera inerte a presión atmosférica, a presión reducida (10-100 mmHg) o en un reactor a presión entre 2-100 atm.

Los triglicéridos pueden ser de origen animal y vegetal, aceite de pescado, aceite de coco, de palma, de maíz, de oliva, soja, colza, etc.

Los ésteres metílicos son ésteres de ácidos grasos, saturados o insaturados que contienen entre 10 y 32 átomos de carbono.

Los alcoholes polihidroxílicos son por ejemplo glicerol, sorbitol, manitol, xilitol, polietilenglycoles, etc.

Los catalizadores básicos heterogéneos a los que se refiere la presente invención están basados en combinaciones de óxidos de metales mono y trivalentes y en combinaciones de óxidos de metales di y trivalentes hidratados.

Como combinaciones de óxidos de metales mono y trivalentes tenemos los óxidos mixtos de un metal trivalente como por ejemplo Ga, Al, B Fe, Ce, La o mezclas de ellos y un metal monovalente tal como Li, Na, K, Rb, Cs, o mezclas de ellos y cuya relación M<sup>I</sup>/M<sup>III</sup> esta comprendida entre 2 y 4, siendo M<sup>I</sup> y M<sup>III</sup> uno o mas metales monovalentes y uno o más metales trivalentes respectivamente.

Alúmina impregnada con sales, (preferentemente nitratos, carbonatos o hidróxidos) de metales alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs) que tras su calcinación con aire y/o nitrógeno libres de CO<sub>2</sub> dan lugar al óxido correspondiente soportado sobre la alúmina. El porcentaje de la sal impregnada esta comprendido entre el 1 y el 40%.

Como óxidos mixtos de metales di y trivalentes tenemos los óxidos mixtos de n metal trivalente como por ejemplo Ga, Al, Fe, Ce, La o mezclas de ellos y un metal divalente tal como Mg, Zn, Co, Ni, Ca, Cu o Mn o mezclas de ellos, con relación  $M^{II}/M^{III}$  comprendida entre 2 y 5. El óxido mixto de estas características se somete a un proceso de rehidratación previo a su utilización como catalizador básicos. La rehidratación se realiza sometiendo al óxido mixto a una corriente de nitrógeno saturada con vapor de agua o añadiendo directamente la cantidad de agua sobre el óxido mixto. El contenido en agua de estos óxidos mixtos rehidratados esta comprendida entre el 15 y el 80% en peso con respecto al óxido mixto precursor.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

*Preparación de un óxido mixto formado por un metal monovalente y uno trivalente: preparación de un óxido mixto de Al-Li*

Una solución al 17% en peso de tri-sec-butoxido de aluminio en hexano se añade gota a gota sobre una disolución acuosa de carbonato de litio (0.55% m/m) bajo vigorosa agitación a temperatura ambiente. La suspensión resultante se calienta en autoclave a 60°C durante 24 h. Transcurrido este tiempo, el sólido resultante se filtra y se lava hasta que el pH del agua de lavado resulta ser igual a 7. A continuación y tras secar el sólido a 60°C durante 12 h, se calcina a 450°C durante 8 h.

#### Ejemplo 2

*Preparación de un óxido mixto de un metal divalente y trivalente hidratado: preparación de un óxido mixto de Al-Mg (Mg/Al=4) hidratado al 43%*

El óxido mixto de Al-Mg se preparó mezclando dos disoluciones: A y B. La solución A contiene (3-x) moles de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y x moles de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  en agua destilada siendo la disolución 1.5 M en (Mg + Al) y la relación Mg/Al= 4. La disolución B se prepara disolviendo (6+x) moles de NaOH y 2 moles de  $Na_2CO_3$  en el mismo volumen de agua destilada que la disolución A. Las dos disoluciones A y B se mezclan a una velocidad de 1 mL/min bajo vigorosa agitación mecánica a temperatura ambiente. El gel resultante se calienta en autoclave a 60°C durante 12 horas. Después de este tiempo el sólido resultante se filtra y se lava repetidamente con agua hasta que el pH del agua de lavado resulta ser 7. Tras secar el sólido a 80°C durante 12 h, este se calcina a 450°C durante 8h bajo corriente de nitrógeno libre de  $CO_2$ . El óxido mixto así obtenido se hidrata bajo una corriente de nitrógeno (40 mL/min) saturada de vapor de agua y libre de  $CO_2$  durante el tiempo necesario para obtener un contenido en agua del 43%.

#### Ejemplo 3

*Preparación de un óxido de metal monovalente sobre un óxido de metal trivalente: preparación de un óxido de Li sobre  $Al_2O_3$  a partir de  $LiNO_3$  soportado sobre gamma-alúmina*

A una disolución de 0.18 g de  $LiNO_3$  disueltos en 50 mL de metanol, se le añaden 3 g de gamma-alúmina. La suspensión se mantiene bajo agitación magnética a la temperatura de 50°C durante 3 h. Transcurrido este tiempo, el metanol se evapora en rotavapor y el sólido resultante se seca a 60°C durante 12 horas, tras lo cual se calcina a 500°C en presencia de aire libre de  $CO_2$ .

#### Ejemplo 4

*Transesterificación del glicerol con aceite de colza*

A un matraz de dos bocas provisto de refrigerante se añaden la glicerina y el aceite de colza en una relación en peso glicerina/aceite de 0.62. El sistema se calienta a presión atmosférica a la temperatura de 240°C y se añade a continuación un 4% en peso del catalizador heterogéneo. Después de 5 h de reacción el catalizador se filtra y la separación de glicerina remanente se lleva a cabo por decantación o por extracción de la fase grasa con hexano. El análisis del crudo se realiza por cromatografía gaseosa previa silanización de la muestra. En la Tabla 1 se presenta los resultados obtenidos con el óxido mixto de Li-Al ( $LiAl(O)$ ) y un óxido mixto de Al-Mg rehidratado ( $MgAl(O)-R$ ) con un contenido en agua del 43% según los ejemplos 1 y 2 respectivamente. Estos resultados se comparan con los obtenidos cuando la reacción se lleva a cabo sin catalizador y cuando se utiliza un óxido básico convencional tal como el  $MgO$  que ha sido descrito en Corma *et al.* (Sp 9601087; *Journal Catalysis* **173**, 315 (1998)), Barrault *et al.* (Applied Catalysis A, **218**, 1 (2001); Catalysis Today **75**, 177 (2002) y EP 1 260 497 (2002).

TABLA 1

Catalizador	ro(10 <sup>3</sup> ) molmin <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	Conversión (%)	Rendimientos(%)			Selectividad monoglicéridos (%)
			Mono	Di-	AO <sup>b</sup>	
Sin catalizador	-	38(8h)	17	18	3	44
MgAl(O)R	0.35	100(3h) <sup>a</sup>	87	11	2	87
LiAl(O)	1.7	100(1h) <sup>a</sup>	80	16	4	80
MgO	0.65	100(1h) <sup>a</sup>	74	24	2	74

Resultados de la glicerólisis del aceite de colza en presencia de diferentes catalizadores básicos. Condiciones de reacción: relación molar glicerol/aceite de colza de ≈6, 4% en peso de catalizador respecto a la masa total de reacción, a 240°C. <sup>a</sup> tiempo de reacción al cual se alcanza la máxima selectividad. <sup>b</sup> Acido Oleico.

De los resultados se observa como el óxido mixto de Al-Mg hidratado, aun teniendo una velocidad de reacción inicial (actividad) menor, produce monoglicéridos con una elevada selectividad. Por otra parte, el catalizador formado por un óxido de un metal monovalente y trivalente, en este caso particular por un óxido mixto de Li y Al es muy activo (véase la velocidad inicial (ro)) y muy selectivo a monoglicérido y en cualquier caso más activo y selectivo que un catalizador convencional de óxido de magnesio.

#### Ejemplo 5

##### Reutilización del óxido mixto de Al-Mg hidratado

La reacción de transesterificación entre la glicerina y el aceite de colza se llevo a cabo tal como se describe en el ejemplo 4 utilizando una relación en peso de glicerina/aceite de colza igual a 1 en presencia de un óxido mixto de Al-Mg hidratado con un contenido en agua del 43%. Después de la reacción el catalizador se filtró y se lavó repetidamente con metanol. El mismo catalizador se reutilizó en un segundo, tercer, cuarto y quinto ciclo. En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos en cada uno de los reusos.

TABLA 2

Reuso de MgAl(O)-R<sup>a</sup>

Ciclos	Conversion del Aceite de Colza (%) (2h)	Rendimiento en monoésteres (%)	Selectividad a monoésteres (%)
1	100	92	92
2	100	89	89
3	100	93	93
4	100	93	93

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: Relación molar Glicerol/AC=10, 4 % de catalizador a 240 °C .

## Ejemplo 6

*Transesterificación del Oleato de metilo con glicerina*

A un matraz de dos bocas provisto de refrigerante se añaden la glicerina y el oleato de metilo en una relación molar glicerina/éster de 6. El sistema se calienta a presión atmosférica a la temperatura de 200°C y se añade a continuación un 4% en peso del catalizador heterogéneo. Un aparato Dean-Stark acoplado al sistema de reacción permite desplazar el metanol que se forma durante la reacción. En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos utilizando un óxido mixto de Li-Al (LiAl(O)) y un óxido mixto de Al-Mg hidratado con un 24% de agua (MgAl(O)-R).

TABLA 3

Catalizador	Conversión MeO/%	Rendimiento(%)		Selectividad a monoésteres (%)
		Monoester	Diester	
Al-Mg(O)-R <sup>c</sup>	92 <sup>b</sup>	81	11	88
LiAl(O)	96 <sup>a</sup>	80	16	82

Resultados de la transesterificación del oleato de metilo en presencia de catalizadores básicos. Condiciones de reacción: relación molar glicerol/OMe de ≈6, 4% en peso de catalizador respecto a la masa total de reactivos, 200°C. <sup>a</sup>6h de reacción; <sup>b</sup> 8h de reacción; <sup>c</sup> contenido en agua 24 % .

## Ejemplo 7

*Transesterificación del Oleato de metilo con glicerina utilizando un catalizador basado en LiNO<sub>3</sub> soportado sobre gamma-alúmina tal como se describe en el ejemplo 3*

La reacción de transesterificación entre el oleato de metilo y la glicerina se lleva a cabo como en el ejemplo 6 a la temperatura de 220°C, utilizando como catalizador básico heterogéneo gamma-alúmina impregnada con diferentes porcentajes de LiNO<sub>3</sub> y posteriormente calcinada a 500°C. En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos con estos catalizadores.

TABLA 4

Catalizador	Tiempo (h)	Rendimiento (%)		Selectividad a monoester (%)
		monester	Diester	
Li-Alúmina (1%) <sup>a</sup>	24	80	10	88
Li-Alúmina (3%) <sup>a</sup>	4	80	20	80
Li-Alúmina (6%) <sup>a</sup>	2	80	20	80

<sup>a</sup> Porcentaje de impregnación en Li

## Ejemplo 8

*Transesterificación de otros ésteres metílicos de ácidos grasos con glicerol en presencia de un óxido mixto de Li-Al tal y como se describe en el ejemplo 1*

La transesterificación del laurato y palmitato de metilo se llevó a cabo según el ejemplo 6 a la temperatura de 220°C utilizando como catalizador básico heterogéneo un óxido mixto de Li y Al. En la Tabla 5 se presentan los resultados de transesterificación de estos ésteres.

# ES 2 229 948 B1

TABLA 5

Ester metílico	Tiempo (h)	Rendimiento (%)		Selectividad a monoéster (%)
		monéster	Diéster	
Laurato	1	89	11	89
Palmitato	1.5	75	25	75
Oleato	2	75	20	77

Condiciones de reacción: relación molar glicerol/EsterMe de 6, 4% en peso de catalizador respecto a la masa total de reactivos, 220°C.

## REIVINDICACIONES

5 1. Proceso para la obtención de monoésteres de ácidos grasos y de alcoholes polihidroxfílicos **caracterizado** por la transesterificación entre un alcohol polihidroxfílico y una grasa de origen animal o vegetal o un éster metílico de ácido graso en presencia de catalizadores formados por óxidos mixtos de uno o más metales monovalentes y uno o más metales trivalentes.

10 2. Proceso según la reivindicación 1 **caracterizada** porque los catalizadores son óxidos mixtos de uno o más metales trivalentes como por ejemplo Ga, Al, Fe, Ce, La y uno o más metales monovalentes tales como Li, Na, K, Rb, Cs, y cuya relación  $M^I/M^{III}$  esta comprendida entre 2 y 4, siendo  $M^I$  y  $M^{III}$  el o los metales monovalentes y trivalentes respectivamente.

15 3. Proceso para la obtención de monoésteres de ácidos grasos y de alcoholes polihidroxfílicos por transesterificación entre un alcohol polihidroxfílico y una grasa de origen animal o vegetal o ésteres metílicos de ácidos grasos, **caracterizado** porque los catalizadores utilizados son óxidos mixtos hidratados de uno o mas metales trivalentes como por ejemplo Ga, Al, Fe, Ce, La y uno o más metales divalentes tal como Mg, Zn, Co, Ni, Ca, Cu o Mn, con relación  $M^{II}/M^{III}$  comprendida entre 2 y 5, y el contenido en agua de estos óxidos mixtos hidratados esta comprendida entre el 15 y el 80% en peso con respecto al óxido mixto precursor.

20 4. Proceso para la obtención de monoésteres de ácidos grasos y de alcoholes polihidroxfílicos por transesterificación entre un alcohol polihidroxfílico y una grasa de origen animal o vegetal o ésteres metílicos de ácidos grasos **caracterizado** porque el catalizador utilizado es alúmina impregnada con sales, (preferentemente sales orgánicas, nitratos, carbonatos o hidróxidos) de metales alcalinos (Li, Na, K, Rb, Cs) que tras su calcinación dan lugar al óxido correspondiente soportado sobre la alúmina y en el que el porcentaje de la sal impregnada esta comprendido entre el 1 y el 40%.

30 5. Proceso según la reivindicación 1-4 **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo en un rango de temperaturas comprendido entre 50 y 260°C, utilizando una proporción en peso de poliol/éster comprendido entre 0.2 y 20, siendo la cantidad de catalizador utilizada entre el 0.1 y 10% con respecto al peso total de reactivos.

6. Proceso según la reivindicación 1-5 **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo en presencia de aire o en atmósfera inerte, a presión atmosférica, a presión reducida (10-100 mmHg) o en un reactor a presión entre 2-100 atm.

35 7. Proceso según la reivindicación 1-6 **caracterizado** porque los triglicéridos pueden ser de origen animal o vegetal, como por ejemplo aceite de pescado, aceite de coco, de palma, de maíz, de oliva, soja, colza, etc.

40 8. Proceso según la reivindicación 1-6 **caracterizado** porque los ésteres metílicos son ésteres de ácidos grasos, saturados o insaturados que contienen entre 10 y 32 átomos de carbono.

9. Proceso según la reivindicación 1-6 **caracterizado** porque los alcoholes polihidroxfílicos son por ejemplo glicerol, polietilenglicoles, sorbitol, manitol, xilitol, etc.





OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 229 948

⑫ Nº de solicitud: 200302467

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 14.10.2003

⑭ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.7: C07C 67/03, C11C 3/04

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2124166 A1 (UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA) 16.01.1999, todo el documento.	1,10-15
X	FR 2745296 A1 (RIVALT, PAUL) 29.08.1997, página 3, líneas 4-27; página 5, líneas 9-12; catalizador A.	1,5-7, 11-15
X	US 4032550 A (WHITE, J.F. & BERTRAND, J.C.) 28.06.1977, todo el documento. Ver especialmente columna 4, líneas 51-58.	1,13,15
A	US 6090959 A (HIRATO, T. & TSUTO, K.) 18.07.2000, todo el documento.	1-15
A	FR 2794768 A1 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 15.12.2000, todo el documento.	1-15

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

21.12.2004

Examinador

G. Esteban García

Página

1/1